

УДК

УДК: 621.039.3: 543.51: 546.791.02

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСП-МС-МК ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА УРАНА, ПОЛУЧЕННЫЕ С ПОМОЩЬЮ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ПОВЫШЕННОЙ ТОЧНОСТИ

А.В.Сапрыгин, Б.Г.Джаваев, А.А.Макаров
Уральский электрохимический комбинат
624130, Новоуральск Свердловской обл., Дзержинского, 2
bga@ueir.ru

Поступила в редакцию 15 июля 2002 г.

Методика определения изотопного состава урана методом ИСП-МС-МК включает в себя определение изотопного состава метки свинца или тория, для чего используют СО изотопного состава урана. Опубликованные в литературных источниках данные неполно характеризуют систематическую погрешность метода из-за большой погрешности аттестации применяемых СО.

В работе приведены данные, полученные на масс-спектрометре VGAxisom при анализе ГСО 7980-2002. В качестве метки использовали таллий (ГСО 6081-91). Приведены условия проведения анализа и особенности определения изотопного состава урана, а также полученные характеристики метода. Предложены возможности улучшения характеристик. Методика может быть использована для аттестации природного и низкообогащенного урана на соответствие спецификациям ASTM C996, ASTM C787 и аналогичным, действующим в РФ.

Сапрыгин Александр Викторович - начальник ЦЗЛ Уральского электрохимического комбината, кандидат технических наук, лауреат Государственной премии РФ.

Область научных интересов: радиометрические и масс-спектрометрические методы анализа урановых материалов и объектов окружающей среды.

Джаваев Борис Григорьевич - руководитель группы ЦЗЛ Уральского электрохимического комбината, кандидат физико-математических наук.

Область научных интересов: анализ гексафторида урана масс-спектрометрическими методами.

Макаров Александр Анатольевич - инженер ЦЗЛ Уральского электрохимического комбината.

Область научных интересов: прецизионный изотопный анализ урановых материалов методами TIMS, ICP-MS-МС, EIMS, метрологическое обеспечение анализа.

В настоящее время методика определения изотопного состава энергетического урана с помощью масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой и многоколлекторным приемником ионов (ИСП-МС-МК) достаточно хорошо отработана [1, 2]. Она предполагает использование метки свинца или тория для учета дискриминации масс (mass bias) на приборе. Коэффициент дискриминации масс определяют по стандартному образцу изотопного состава урана СОИСУ (далее СОИСУ-1), рассчитывая с его помощью изотопный состав метки. При анализе проб коэффициент дискриминации масс определяют по измеренному ранее значению изотопного состава такой же метки, рассчитывая с его помощью искомый изотопный состав урана.

Расчет аналитических характеристик методики, приводимый в зарубежных источниках, включает в себя только оценку воспроизводимости и оценку части неисключенной систематической погрешности, связанную с расчетом доли изотопа к урану по известным значениям отношений изотопов в пробе. При этом не учитывают погрешности аттестованных значений СОИСУ, использованных при аттестации методики в качестве проб (далее СОИСУ-2).

Если при аттестации методики выявлена незначимость систематической погрешности, то это означает, что либо полная погрешность определения превышает систематическую, либо систематические погрешности аттестованных значений СОИСУ-1 и СОИСУ-2 близки (это, например, возможно при взаимосвязанном происхождении этих СОИСУ). В обоих случаях критерий незначимости входит в неисключенную систематическую погрешность и его рассчитывают как суперпозицию погрешности аттестованного значения СОИСУ-2 и погрешности его определения.

Для расчета аналитических характеристик методики определения изотопного состава урана на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой и многоколлекторным приемником ионов в центральной заводской лаборатории Уральского электрохимического комбината (г. Новоуральск Свердлов. обл.) [3] была проведена работа по аттестации соответствующей методики и ее последующему утверждению в ранге отраслевой инструкции [4].

При аттестации методики был использован масс-спектрометр VGAxisom фирмы TJA Solutions (производства Великобритании). Прибор сертифицирован и поверен. В качестве СОИСУ был использован ГСО 7980-2002, получаемый гравиметрическим методом из МСО 0257:2001, МСО 0258:2001, МСО 0285:2001 (п. 0098/3) и МСО 0286:2001 [5]. Его характеристики приведены в табл. 1.

Таблица 1
ГСО 7980-2002 и его характеристики

ГСО 7980	Содержание изотопов урана, % мас.			
	234	235	236	238
П-80	0,00458	0,62190	0,000026	99,37349
	±0,00004	±0,00014	±0,000026	±0,00018
П-157	0,005408	0,71099	0,000850	99,28275
	±0,000005	±0,00013	±0,000003	±0,00013
П-283	0,0000267	2,1484	0,0000873	97,8515
	±0,0000023	±0,0004	±0,0000023	±0,0004
П-262	0,02715	3,4377	0,00348	96,5317
	±0,00005	±0,0005	±0,00003	±0,0005
П-284	0,03935	4,3488	0,059530	95,5523
	±0,00004	±0,0009	±0,000025	±0,0010
П-275	0,04605	4,9508	0,016877	94,9863
	±0,00005	±0,0010	±0,000007	±0,0010

ГСО 7980 П-283 был использован в качестве СОИСУ-1, остальные приведенные в табл. 1, - как СОИСУ-2.

Выбор ГСО 7980-2002 был сделан по следующей причине. Как было показано во введении, при осуществлении относительного метода измерений погрешность аттестованного значения СОИСУ дважды входит в полную погрешность методики (погрешность СОИСУ-1 и погрешность СОИСУ-2). Для получения более точных характеристик методики и для минимизации полной погрешности определения изотопного состава урана желательно использовать наилучшие стандартные образцы.

ГСО 7980-2002 хранят в виде закиси-оксида урана. Для проведения анализа его переводят в раствор однопроцентной азотной кислоты, содержащий около 1 мкг урана на 1 мл раствора. В качестве метки применяют таллий. Это обусловлено тем, что используемый таллий (ГСО 6081-91) не содержит следов урана на значимом уровне и используемая азотная кислота ОСЧ не загрязнена таллием. Содержание таллия в пробе - 50 нг на 1 мл раствора.

Расход пробы устанавливают около 0,7 мл/мин, применяемый распылитель - Мейнхарда, используют 2 каплеулавливателя типа "cyclone" и "impact". Мощность генератора ВЧ - 1200 Вт. Продолжительность одного измерения (три параллельных определения) - 10 минут, последующее промывание напускной системы - 15 минут. Для промывания используют в течение 3 минут раствор $K_2Cr_2O_7$ и In_2O_3 в двухпроцентной азотной кислоте, далее - однопроцентную азотную кислоту.

Определение всего изотопного состава урана идет одновременно на коллекторах Фарадея, счетчик ионов используют только при контроле загрязнений. Но приемы, применяемые при определении отношений $^{235}U/^{238}U$ или $^{234}U/^{235}U$ ($^{236}U/^{235}U$), различны.

Результат определения отношения $^{235}U/^{238}U$ вычисляют по формуле

$$D_{58} = \frac{A_5}{A_8} D^S \frac{d_{58}^a}{d_{58}^n} \left(\frac{d_{35}^n}{d_{35}^a} \right)^{3/2},$$

где D_{58} - искомое отношение изотопов ^{235}U и ^{238}U ; A_x - атомная масса (230+X)-го изотопа урана; D^S - аттестованное значение отношения $^{235}U/^{238}U$ в СОИСУ-1; d_{xy}^a , d_{xy}^n - измеренные отношения $(^{230+X}U)/(^{230+Y}U)$ или $(^{200+X}Th)/(^{200+Y}Th)$ непосредственно при анализе пробы и при проведении предварительной процедуры определения изотопного состава таллия соответственно.

Большую роль при определении отношения $^{235}U/^{238}U$ играет загрязнение прибора или пробы

соединениями урана с другим изотопным составом. Если загрязнение постоянно, то при подборе аттестованной величины СОИСУ-1 как можно ближе к искомому значению пробы систематическая погрешность стремится к нулю.

Исследования показали, что загрязнение изменяется при проведении анализа. Это в первую очередь остатки от предыдущей пробы (до $3 \cdot 10^{-3} \%$ от интенсивности сигнала). Меньшее влияние на изменение загрязнения оказывает чистота реактивов - азотной кислоты и таллия (от $1 \cdot 10^{-3} \%$ до $2 \cdot 10^{-3} \%$ от интенсивности сигнала).

На рис. 1, 2 приведены оценки пропорциональной систематической погрешности определения, обусловленные загрязнением. Видно, что систематическая погрешность определений может быть значима. Для ее уменьшения необходимо тщательно удалять остатки предыдущей пробы из напускной системы прибора, что приводит к увеличению времени анализа. Анализ проб желательно проводить по диапазонам содержания изотопа урана-235. Из рис. 1 также видно, что уменьшение содержания изотопа урана-235 в загрязнении приводит к снижению погрешности определения. Исходя из этого, для оценки реального загрязнения проб используют МСО 0257:2001 (содержание изотопа урана-238 составляет 99,99998 %).

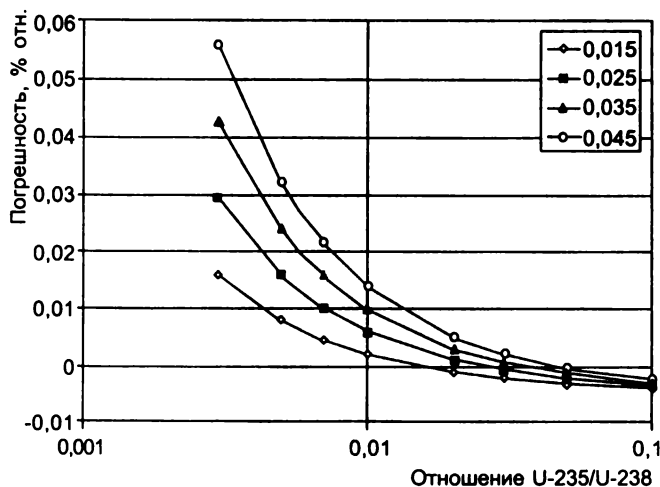


Рис.1. Расчетная оценка пропорциональной систематической погрешности определения в зависимости от измеряемого отношения $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$. Расчет выполнен для загрязнений на уровне $4 \cdot 10^{-3} \%$ от интенсивности сигнала при отношении $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ в загрязнении 0,015; 0,025; 0,035 и 0,045

Для профилактики загрязнения проб проводят экспресс-контроль реактивов и напускной системы прибора. Если обнаружено загрязнение, приводящее к расчетному искажению результата анализа более чем на треть от полной погреш-

ности методики, определение не проводят.

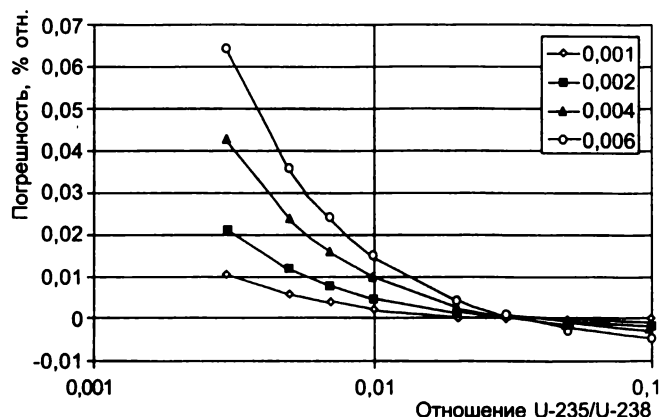


Рис.2. Расчетная оценка пропорциональной систематической погрешности определения в зависимости от измеряемого отношения $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$. Расчет выполнен для загрязнений на уровне $1 \cdot 10^{-3} \%$, $2 \cdot 10^{-3} \%$, $4 \cdot 10^{-3} \%$ и $6 \cdot 10^{-3} \%$ от интенсивности сигнала при отношении $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ в загрязнении 0,035

Результаты определения отношений $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$ и $^{236}\text{U}/^{235}\text{U}$ вычисляются по формулам

$$D_{45} = \frac{A_4}{A_5} (D^s)^{1/3} \frac{d_{45}^a}{(d_{58}^n)^{1/3}} \left(\frac{d_{35}^n}{d_{35}^a} \right)^{1/2},$$

$$D_{65} = \frac{A_6}{A_5} (D^s)^{-1/3} (d_{65}^a - d_{98}^a) (d_{58}^n)^{1/3} \left(\frac{d_{35}^a}{d_{35}^n} \right)^{1/2},$$

где D_{45} , D_{65} - искомые отношения; d_{38}^a - измеренное при анализе пробы отношение ионных токов $^{238}\text{U}^+ / ^{238}\text{U}^+$.

Полезный сигнал ионных токов $^{234}\text{U}^+$, $^{236}\text{U}^+$ и $^{238}\text{U}^+$ определяют как ионный ток на соответствующих коллекторах Фарадея за вычетом тока рассеянных ионов, регистрируемого этими же коллекторами на массе 233,6 - для $^{234}\text{U}^+$; 235,6 - для $^{236}\text{U}^+$ и 239,5 - для $^{238}\text{U}^+$. Это приводит к значимости систематической погрешности, которая в дальнейшем учитывается как составляющая полной погрешности результата измерения.

Для возможности сопоставления полученных нами данных с данными других лабораторий результаты статистической обработки приведены в табл. 2-7. Аналитические характеристики, полученные при аттестации методики, приведены в табл. 8-10.

Для контроля качества предварительной процедуры в ходе аттестации методики определен норматив внутреннего оперативного контроля сходимости отношения $^{203}\text{Tl}/^{205}\text{Tl}$, равный 0,00011 (0,026 % отн.) для числа параллельных определений $N = 3$.

Таблица 2

Результаты определения изотопного состава ГСО 7980-2002 П-80

Характеристика СО	Изотоп		
	Уран-234	Уран-235	Уран-236
Аттестованное значение, % мас.	0,00458	0,62190	0,000026
Погрешность аттестации, % мас.	$\pm 0,00004$	$\pm 0,00014$	$\pm 0,000026$
Среднее значение измерений, % мас.	0,00457	0,62204	0,000050
Среднее квадратическое отклонение, % мас.	0,00002	0,00007	0,000025
ОСКО, %		0,01	
Отклонение среднего, % мас.	-0,00001	0,00014	0,000024
Относительное отклонение среднего, %		0,022	
Число измерений	7	7	7

Таблица 3

Результаты определения изотопного состава ГСО 7980-2002 П-157

Характеристика СО	Изотоп		
	Уран-234	Уран-235	Уран-236
Аттестованное значение, % мас.	0,005408	0,71099	0,000850
Погрешность аттестации, % мас.	$\pm 0,000005$	$\pm 0,00013$	$\pm 0,000003$
Среднее значение измерений, % мас.	0,004505	0,71110	0,000883
Среднее квадратическое отклонение, % мас.	0,000019	0,00015	0,000020
ОСКО, %		0,021	
Отклонение среднего, % мас.	-0,000003	0,00011	0,000033
Относительное отклонение среднего, %		0,016	
Число измерений	11	11	11

Таблица 4

Результаты определения изотопного состава ГСО 7980-2002 П-283

Характеристика СО	Изотоп	
	Уран-234	Уран-236
Аттестованное значение, % мас.	0,0000267	0,0000873
Погрешность аттестации, % мас.	$\pm 0,0000023$	$\pm 0,0000023$
Среднее значение измерений, % мас.	0,0000355	0,0001273
Среднее квадратическое отклонение, % мас.	0,000017	0,000015
Отклонение среднего, % мас.	-0,0000088	0,0000400
Число измерений	23	23

Таблица 5

Результаты определения изотопного состава ГСО 7980-2002 П-262

Характеристика СО	Изотоп		
	Уран-234	Уран-235	Уран-236
Аттестованное значение, % мас.	0,02715	3,4377	0,003480
Погрешность аттестации, % мас.	$\pm 0,00005$	$\pm 0,0005$	$\pm 0,000030$
Среднее значение измерений, % мас.	0,02716	3,4373	0,003455
Среднее квадратическое отклонение, % мас.	0,00001	0,0005	0,000027
ОСКО, %		0,014	
Отклонение среднего, % мас.	-0,00001	-0,0004	-0,000025
Относительное отклонение среднего, %		-0,010	
Число измерений	10	12	11

Таблица 6

Результаты определения изотопного состава ГСО 7980-2002 П-284

Характеристика СО	Изотоп		
	Уран-234	Уран-235	Уран-236
Аттестованное значение, % мас.	0,03935	4,3488	0,059530
Погрешность аттестации, % мас.	$\pm 0,00004$	$\pm 0,0009$	$\pm 0,000025$
Среднее значение измерений, % мас.	0,03936	4,3483	0,059514
Среднее квадратическое отклонение, % мас.	0,00002	0,0004	0,000032
ОСКО, %		0,010	
Отклонение среднего, % мас.	-0,00001	-0,0005	-0,000016
Относительное отклонение среднего, %		-0,012	
Число измерений	10	10	10

Таблица 7

Результаты определения изотопного состава ГСО 7980-2002 П-275

Характеристика СО	Изотоп		
	Уран-234	Уран-235	Уран-236
Аттестованное значение, % мас.	0,04605	4,9508	0,016877
Погрешность аттестации, % мас.	$\pm 0,00005$	$\pm 0,0010$	$\pm 0,000007$
Среднее значение измерений, % мас.	0,04606	4,9506	0,016855
Среднее квадратическое отклонение, % мас.	0,00002	0,0003	0,000019
ОСКО, %		0,006	
Отклонение среднего, % мас.	0,00001	-0,0002	0,000022
Относительное отклонение среднего, %		-0,006	
Число измерений	8	9	7

Из приведенных в табл. 2-7 результатов видно, что выполненные в ЦЗЛ УЭХК измерения по качеству соответствуют данным, полученным в других лабораториях [1, 2]. В силу объективных причин в рассматриваемой методике существуют отличия, влияющие на качество измерений:

а) в качестве метки использовали более далекий от урана элемент - таллий;

б) при регистрации ионных токов $^{234}\text{U}^+$, $^{236}\text{U}^+$ и

$^{238}\text{U}^+$ использовали только коллекторы Фарадея;

в) для учета изобарного наложения $^{235}\text{U}^+$ на $^{236}\text{U}^+$ рассчитывали эффективность образования ионов $^{238}\text{U}^+$.

Полученные аналитические характеристики (табл. 8-10) позволяют использовать методику для аттестации природного и низкообогащенного урана на соответствие спецификациям ASTM C996 [6], ASTM C787 [7] и аналогичным, действующим в России.

Таблица 8

Диапазоны определяемых величин

Определяемая величина	Диапазон определяемых значений, % мас	
Доля изотопа урана-234 к урану	От 0,0001	до 0,06
Доля изотопа урана-235 к урану	От 0,62	до 5,0
Доля изотопа урана-236 к урану	От 0,0001	до 0,06

Таблица 9

Значения доверительной границы погрешности определения Δ массовых долей C_x , наибольшего возможного значения среднего квадратического отклонения $\sigma_x(\Delta)$ и доверительной границы неисключенной систематической погрешности θ при доверительной вероятности 0,95 в соответствии с массовым числом изотопа урана X

Определяемая массовая доля изотопа урана-X	$\sigma_x(\Delta)_x$	θ_x	Δ_x
C_{235} , % к урану	$0,00021 \cdot C_{235}$	$0,00044 \cdot C_{235}$	$0,00056 \cdot C_{235}$
C_{234} , C_{236} , % к урану	0,000035	0,00008	0,00010

Таблица 10

Нормативы внутреннего оперативного контроля сходимости d и внутреннего оперативного контроля погрешности K при числе параллельных определений $N=3$

Определяемая величина	d	K
Доля изотопа урана-235 к урану	$0,0007 \cdot C_{235}$	$0,00056 \cdot C_{235}$
Доля изотопа урана-234 (урана-236) к урану	0,00011	0,00010

Аналитические характеристики метода (табл.9) могут быть улучшены. При определении доли изотопа урана-235 в качестве стандартного образца сравнения могут быть использованы СО-ИСУ с более высокими характеристиками. Погрешность аттестованного отношения $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ у них не превышает 0,015 % отн. по сравнению с 0,02 % отн. у СОИСУ, использованном при аттестации методики. Это, а также меры, предприни-

маемые для уменьшения влияния загрязнений, позволят уменьшить относительную погрешность определения до 0,03-0,04 % отн.

При определении долей изотопов урана-234 и урана-236 для учета систематической погрешности предложено ввести в методику механизм коррекции результата по СОИСУ, что позволит уменьшить погрешность определения до 0,00005 % к урану.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bowen I. High Precision and High Accuracy Isotopic Measurement of Uranium Using Lead and Thorium Calibration Solutions by Inductively Coupled Plasma - Multiple Collector - Mass Spectrometry / I.Bowen, A.J.Walder, T.Hodgson, R.R.Parrish // Applications of Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry to Radionuclide Determinations: Second Volume, ASTM STP 1344, Morrow R.W., Crain J.S. Eds., ASTM, 1998. P.22-31.
2. C 1477-00. Standard Test Method for Isotopic Abundance Analysis of Uranium Hexafluoride by Multi-Collector, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry // Annual Book of ASTM Standards. 2001. V.12.01. P.1012-1017.
3. Соловьев Г.С. Центральная заводская лаборатория (ЦЗЛ) Уральского электрохимического комбината. Контроль качества урановой продукции и экоаналитический контроль / Г.С.Соловьев, А.В.Сапрыгин, В.М.Голик, И.С.Израилевич // Аналитика и контроль. 1999. №2. С.70-72.
4. ОИ 001.539-2002. Гексафторид урана. Методика определения содержания изотопов урана масс-спектрометром с индуктивно-связанной плазмой и многоколлекторным приемником ионов. Новоуральск: УЭХК, 2002. 35 с.
5. Соловьев Г.С. Стандартные образцы изотопного состава урана / Г.С.Соловьев, А.В.Сапрыгин, В.А.Калашников, В.И.Тихин // Аналитика и контроль. 2000. Т.4, №1. С.72-74.
6. C996-96. Standard Specification for Uranium Hexafluoride Enriched to less than 5% ^{235}U // Annual Book of ASTM Standards. 2001. V.12.01. P.315-317.
7. C787-96. Standard Specification for Uranium Hexafluoride for Enrichment. // Annual Book of ASTM Standards. 2001. V.12.01. P.196-198.

* * * * *

ICP-MC-MS ANALYTICAL CHARACTERISTICS OF THE URANIUM ISOTOPIC ABUNDANCE DETERMINATION RECEIVED WITH THE HELP OF HIGH ACCURACY RSMS

A.V.Saprygin, B.G.Djavaev, A.A.Makarov

The details of ICP-MC-MS method for uranium isotopic abundance determination are submitted. The opportunities of the method improvement are offered.